



# バッファ層による有機薄膜太陽電池の高性能化に関する研究

著者	濱田 圭祐
発行年	2016-03-25
学位授与番号	17104甲工第414号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10228/5671">http://hdl.handle.net/10228/5671</a>

氏 名	濱田 圭祐
学位の種類	博 士（工学）
学位記番号	工博甲第414号
学位授与の日付	平成28年3月25日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	バッファ層による有機薄膜太陽電池の高性能化に関する研究
論文審査委員	主 査 教 授 横野 照尚
	〃 白土 竜一
	准教授 植田 和茂
	〃 坪田 敏樹
	〃 村上 直也

## 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

第1章では序論として本研究テーマの研究背景や目的について詳細に述べる。近年、エネルギー自給もしくは地球温暖化抑制の観点から、太陽電池が注目されている。有機薄膜太陽電池は、ロールトゥロール法などによる大量生産が可能であり、また軽量の素子が作成可能であることから、現行の結晶シリコン型太陽電池と比較して低い製造・設置コストが実現できるとして期待されている。有機薄膜太陽電池では、p型半導体とn型半導体を混在させた光吸収層を用いたバルクヘテロ接合型素子が盛んに研究されている。これは効率的な励起子の電荷分離が可能であり、生成した励起子の失活を抑制できるためであるが、同時に電極との界面付近でキャリアの再結合を起こしやすいという欠点を有している。そこで電極/有機層界面にバッファ層を導入することにより、キャリアの再結合を抑制することで、素子の高性能化が検討されている。

しかし、バッファ層材料の結晶性や化学量論比が素子性能へ与える影響などについては不明であり、材料の最適化などの妨げとなっている。また大量生産の観点から、塗布成膜が求められることや有機半導体に影響を及ぼさない低温での成膜が求められるなど、バッファ層形成に関して解決すべき課題が多いのが現状である。そこで、本研究ではバッファ層材料の化学状態と素子性能の関係性を明らかにし、塗布成膜による低温バッファ層形成法の開発を検討した。

第2章では、代表的な電子捕集材料である ZnO に着目し、その焼成温度がどのように素子性能へ影響を及ぼすかを解析した。ZnO は非晶質及び結晶化した状態のいずれにおいても電子捕集層として素子特性向上に寄与することが明らかとなった。各材料の電子構造を解析したところ、いずれの材料も深い価電子帯準位を有していることが示され、深い価電子帯準位がキャリアの再結合を抑制することで素子特性の向上に寄与して

いることが明らかとなった。

第3章では、非晶質材料が電子捕集層として機能することを踏まえて、低温での電子捕集層の形成を検討した。 $\text{ZnO}$  と電子構造が類似する酸化チタン、酸化ニオブの非晶質材料の検討を行った。これらの材料において、成膜時の熱処理温度について検討を行ったところ、低温での熱処理温度で電子捕集層を形成可能であることが示された。また伝導帯準位の高い酸化ジルコニウム、酸化ガリウムなどの材料を用いた場合、光電変換層から電極への電子の移動が阻害されることに起因する性能低下が確認された。これにより、電子捕集層として機能する材料には光電変換層のアクセプター材料の LUMO 準位より低い伝導帯電位を有し、ドナー材料の HOMO 準位よりも深い価電子帯準位が必要であることが示された。

第4章ではゾルゲル法により形成した酸化バナジウムの検討を行った。酸化バナジウム層の解析を行ったところ、非晶質の状態では  $\text{V}^{5+}$  と  $\text{V}^{4+}$  の還元種である  $\text{V}^{4+}$  の混成状態を有していることが示された。従来型構造の素子において、従来のホール捕集層として用いられている PEDOT:PSS よりも優れたホール捕集層として機能し、性能向上に寄与することが明らかとなった。また有機半導体層上での層形成が求められる逆構造型素子において、酸化バナジウム層の形成を検討したところ、表面分析により緻密な層が形成されていることが明らかとなり、素子性能評価においてもゾルゲル法で形成した酸化バナジウム層が逆構造型素子の性能向上に寄与することが示された。

第5章ではホール捕集材料として酸化バナジウムよりも透過性の高い材料である酸化モリブデンの検討を行った。ペルオキシモリブデン溶液を前駆体とした酸化モリブデン層形成を試みたところ、 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上の熱処理で  $\text{Mo}^{6+}$  の還元が進行することが明らかとなった。そして、還元された酸化モリブデン層を用いた従来型構造の素子において、素子性能の向上が示され、素子性能向上には  $\text{Mo}^{6+}$  と  $\text{Mo}^{6+}$  の還元種である  $\text{Mo}^{5+}$  の混成状態が適切であることが明らかとなった。次に低温での層形成が求められる逆構造型素子のホール捕集層形成を目的とした前駆体の検討を行った。ペルオキシモリブデン溶液を蒸発乾固させた材料に各溶媒を加え、高温高压処理を行うことで前駆体合成を検討した。その結果、アルコールを溶媒として合成した試料が  $\text{Mo}^{6+}$  と  $\text{Mo}^{5+}$  の化学種で構成されていることが明らかとなった。この前駆体を用いて、従来型構造の素子を作製し、性能評価を行ったところ、以前の方法よりも低温である  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  の熱処理で同等の性能を示すことが示された。この前駆体を用いて、逆構造型素子のホール捕集層を検討したところ、素子性能向上に寄与することが確認された。

本研究ではバッファ層材料の化学状態が素子性能へ与える影響を解析し溶液プロセスによる低温バッファ層形成法の開発を検討した。その結果、非晶質材料においても適切な電子構造や酸化状態を有することでバッファ層として機能することが示された。これにより、低温での塗布成膜による高性能有機薄膜太陽電池の実現へつながるバッファ層材料の設計指針を提案することができた。

## 学位論文審査の結果の要旨

上記の論文に対して審査を行い、本研究のバッファ層材料の化学状態と太陽電池性能の関わりおよびバッファ層の非晶質状態における電子構造と特性との相関関係などについて種々の質問がなされたが、いずれも適切な回答がなされた。

以上により、論文調査及び最終試験の結果に基づき、審査委員会において慎重に審査した結果、本論文が、博士（工学）の学位に十分値するものであると判断した。